

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11246741 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 09 . 99**

(51) Int. Cl

C08L 63/00

B32B 27/38

C08G 59/40

(21) Application number: **10046583**

(22) Date of filing: **27 . 02 . 98**

(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**

(72) Inventor: **KITANO HIDEKI
SUWABE HIROSHI**

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR LAMINATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an epoxy resin compsn. which gives a laminate improved in heat resistance without detriment to impact strength, etc., by compounding an epoxy resin mainly comprising a novolak epoxy resin alone or together with a bisphenol A epoxy resin with a specified amt. of a novolak resin as a curing agent.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by compounding 100

pts.wt. epoxy resin mainly comprising a novolak epoxy resin alone or together with a bisphenol A epoxy resin with 55-100 pts.wt. novolak resin as a curing agent. The novolak epoxy resin and the bisphenol A epoxy resin are halogenated at least partly before being compounded in order to achieve flame retardance. Examples of the novolak epoxy resin are a bisphenol A novolak epoxy resin, a cresol novolak epoxy resin, and a phenol novolak epoxy resin.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246741

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

A

B 3 2 B 27/38

B 3 2 B 27/38

C 0 8 G 59/40

C 0 8 G 59/40

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平10-46583

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月27日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

(72) 発明者 北野 英樹

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 諏訪部 拓

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 積層板用エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 コンポジット積層板の中間層に用いられているガラス不織布のような繊維基材を用いなくとも、耐衝撃性のような機械的特性を低下させることなく、耐熱性に優れた積層板を得ること。

【解決手段】 エポキシ樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂、又はノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを主成分とし、全エポキシ樹脂 100 重量部に対して、ノボラック型エポキシ樹脂の配合量が 55 ～ 100 重量部であり、硬化剤としてノボラック樹脂を配合することを特徴とする耐熱性に優れた積層板用エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂、又はノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを主成分とし、全エポキシ樹脂100重量部に対して、ノボラック型エポキシ樹脂の配合量が55～100重量部であり、硬化剤としてノボラック樹脂を配合することを特徴とする耐熱性に優れた積層板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 ビスフェノールA型エポキシ樹脂の一部または全部がハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂である請求項1記載の積層板用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性に優れた積層板用エポキシ樹脂組成物に関するものであり、かつ、コンポジット積層板の中間層に用いられているガラス不織布のような繊維基材を用いないことにより低コスト化をも計ることができる積層板用エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プリント回路基板用の積層板は、プリント回路作製工程に高温処理があり、また、プリント回路板は高温で使用されることも多いため、耐熱性の向上が望まれている。従来、積層板の耐熱性を向上させる方法として、ノボラック型エポキシ樹脂を用いることが知られている。ガラス織布やガラス不織布のような繊維基材を用いる場合には、繊維基材の耐熱性により、ノボラック型エポキシ樹脂の配合量が低くても積層板としての耐熱性は実用上問題ない。また、中間層にガラス不織布を使用するコンポジット積層板の場合も同様である。

【0003】コンポジット積層板においては、ノボラック樹脂を硬化剤とし、ノボラック型エポキシ樹脂が低配合の場合、ノボラック型エポキシ樹脂とノボラック樹脂硬化剤とが形成するネットワークが疎で、耐熱性が比較的低いけれども、ガラス不織布の耐熱性により優れた耐熱性を有する。しかし、ガラス不織布のような基材を用いない場合、従来のようなノボラック型エポキシ樹脂が低配合では、ガラス不織布による耐熱性が発現しないため、ノボラック型エポキシ樹脂とノボラック樹脂硬化剤によるネットワーク形成が疎であるため低い耐熱性のみとなり、コンポジット積層板として十分な耐熱性が得られない。そして、前記ネットワーク形成が疎であることにより樹脂の脆さが生じるため、耐衝撃性が低下する問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特にガラス不織布のような繊維基材を用いない場合、耐衝撃性のような諸特性を劣化させることなく耐熱性を向上させる積層板用エポキシ樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、エポキシ樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂、又はノボラック型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを主成分とし、全エポキシ樹脂100重量部に対して、ノボラック型エポキシ樹脂の配合量が55～100重量部であり、硬化剤としてノボラック樹脂を配合することを特徴とする耐熱性に優れた積層板用エポキシ樹脂組成物である。また、耐熱性を達成するためには、ノボラック型エポキシ樹脂及び又はビスフェノールA型エポキシ樹脂は、その一部または全部にハロゲン化したものを使用する。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明では、コンポジット積層板の中間層に用いられているガラス不織布のような基材を用いないことで低コスト化を試み、かつ、耐熱性に優れた積層板用エポキシ樹脂組成物を提供することである。従来から耐熱性を向上させると知られているノボラック型エポキシ樹脂を低配合とすると、ノボラック型エポキシ樹脂とノボラック樹脂硬化剤により形成されるネットワークが疎となり、耐衝撃性のような機械的特性が低下する。本発明では、全エポキシ樹脂を100重量部としたとき、ノボラック型エポキシ樹脂の配合量を、55～100重量部の高配合とすることにより、ガラス不織布のような基材を用いなくとも、耐衝撃性のような機械的特性を低下させることなく、通常のコンポジット積層板と同等の優れた耐熱性が得られる。55重量部未満では、十分な耐熱性と耐衝撃性を得ることができない。

【0007】この理由を考察すると、ノボラック型エポキシ樹脂を高配合とすることにより、ノボラック型エポキシ樹脂とノボラック樹脂硬化剤とにより密なネットワークが形成され、耐衝撃性が向上する。また、ノボラック型エポキシ樹脂とノボラック樹脂硬化剤の密なネットワーク形成により耐熱性も優れたものとなるからである。従って、中間層にガラス不織布を用いなくとも、耐衝撃性が低下せず、耐熱性も良好なコンポジット積層板を得ることができる。エポキシ樹脂として、ノボラック型エポキシ樹脂のみでもよいが、耐衝撃性がやや低下することが多いので、通常は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を45重量部以下の量を配合する（全エポキシ樹脂を100重量部として）。

【0008】本発明において、ノボラック型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、または、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、または、フェノールノボラック型エポキシ樹脂をあげることが出来る。ノボラック型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂として、通常ビスフェノールA型エポキシ樹脂を使用するが、他のタイプのエポキシ樹脂を、耐衝撃性や耐熱性を低下させない程度に使用することもできる。ビスフェノールA型エポキシ樹脂は、通常エポキシ基当量1

60～500程度のものが、耐衝撃性や耐熱性を低下させないので好ましい。エポキシ当量がこれより大きい樹脂を使用すると、耐熱性を低下させることがある。

【0009】

【実施例】実施例1～4、比較例1～2

ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピクロン850（エポキシ当量190、大日本インキ（株）製）、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてGX153（エポキシ当量400、大日本インキ（株）製）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、エピコート180S75（エポキシ当量210、油化シェルエポキシ（株）製）、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂として、エピコート157S65（エポキシ当量210、油化シェルエポキシ（株）製）、ノボラック樹脂と*

*としてPR-51470（住友デュレズ（株）製）、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール、水酸化アルミニウムCL-310（住友化学（株）製）を使用し、それぞれ表1に示した割合にて配合して中間層用素材とした。表面層用プリプレグは、表1の配合組成から水酸化アルミニウムを除いてワニスを調製し、これをガラス織布に含浸させたものを用いた。1枚の表面層用プリプレグの上に中間層用素材を厚塗りし、乾燥後その上に一方の表面層用プリプレグを配置し、片側表面に銅箔を重ね、常法により加熱加圧してコンポジット積層板を得た。

【0010】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	実施例4	比較例2
配合量（重量部）	ビスA型エポキシ樹脂（注1）	10	10	20	10	10	20
	臭素化ビスA型エポキシ樹脂（注2）	30	30	40	0	0	0
	テトラブロムビスフェノールA	0	0	0	30	30	40
	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（注3）	60	0	40	60	0	40
	ビスAノボラック型エポキシ樹脂（注4）	0	60	0	0	60	0
	ノボラック型フェノール樹脂（注5）	25	25	25	25	25	25
	2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	水酸化アルミニウム（注6）	75	75	75	75	75	75
特性	耐熱性 耐クリープ性 半田耐熱性	○ >180	○ >180	× 165	○ >180	○ >180	× 145
	耐衝撃性	○	○	△	○	○	△

（注1）エピクロン850（エポキシ当量190、大日本インキ化学（株）製）

（注2）GX153（エポキシ当量400、大日本インキ化学（株）製）

（注3）エピコート180S75（エポキシ当量210、油化シェルエポキシ（株）製）

（注4）エピコート157S65（エポキシ当量210、油化シェルエポキシ（株）製）

（注5）PR-51470（住友デュレズ（株）製）

（注6）CL-310（住友化学（株）製）

【0011】（測定方法）

1. 耐クリープ性：エッチングにより銅箔を除去した55.0×10.0mmの積層板の先端に、1.0φmmの穴を2つ形成した。これを片持ち梁の状態で2穴に400gのおもりを付け、150℃で5分間置いた後、積層板の先端のたわみ量を測定した。

○：たわみ量1.5mm以下

×：たわみ量1.5mm以上

2. 半田耐熱性：55.0×50.0mmの片面銅張積層板を、125℃の飽和水蒸気中に30分置き水冷した後、260℃の半田槽に浮かべ、膨れが発生するまでの時間を測定した。

3. 耐衝撃性：エッチングにより銅箔を除去した積層板に、ピッチ間隔13mmで穴径1.0φmmの穴を3つ形成した。3穴の中心に、55.0gの球を100mm※

※の高さから落下させ、穴間に生じるクラック、剥離の状態を検査した。

○：クラック、剥離なし

△：穴間を直結しないクラック、または、剥離が生じる

×：穴間を直結するクラックが生じる

40 【0012】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、特に、コンポジット積層板において、全エポキシ樹脂100重量部に対し、ノボラック型エポキシ樹脂の配合量を55～100重量部の高配合とし、ノボラック樹脂を硬化剤とすることにより、ガラス不織布のような繊維基材を使用しない場合においても、耐衝撃性のような機械的特性を低下させることなく、耐熱性に優れた積層板を得ることができるので、その工業的価値は極めて大なるものである。